

⑫ 公開特許公報(A)

平2-191691

⑤Int. Cl.³
C 09 J 5/00
// C 09 D 175/04

識別記号
JGP
PHM

庁内整理番号
7038-4J
7602-4J

⑬公開 平成2年(1990)7月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 接着方法

⑮特 願 平1-323784

⑯出 願 昭57(1982)7月29日

⑰特 願 昭57-132697の分割

⑱発 明 者 浮 田 健 吉 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
中央研究所内

⑲発 明 者 岡 井 洋 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
中央研究所内

⑳発 明 者 中 島 正 貴 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
中央研究所内

㉑出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

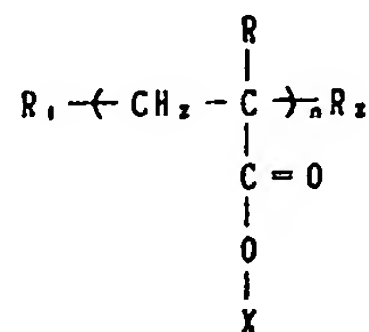
1. 発明の名称

接着方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1種のポリイソシアネート及び
少なくとも1種の活性水素化合物からなる硬化
性ポリウレタン接着剤を用いて金属を接着する
に際し、予め金属表面を、下記一般式(I)で示さ
れる化合物を揮発性溶媒に溶解したプライマー
溶液で処理することを特徴とする接着方法。

一般式(I)：



(但し、式中RはH又はCH₃基であり、R₁は
分子中に少なくとも1個のSH基を含む基であ

り、R₂はH又はR₁であり、Xは酸性リン酸基
を含む基であり、nは2～20の整数である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン接着剤の金属に対する接
着方法に関する。

従来、ポリウレタン接着剤は金属に対する接着
性が悪く、表面処理を施さない金属に対しては、
安定に接着することが困難とされていた。従来の
技術で、金属同士又は金属とプラスチック等を
強固に接着するには、金属の表面を酸又はアルカ
リ、又は二液の常温硬化型のエポキシ接着剤を夫
々の溶媒に溶解したプライマー（二液のプライマ
ーという）、又はレゾール樹脂若しくはフェノー
ル樹脂を溶媒に溶解したプライマー（一液プライ
マーという）等いずれかの方法で処理する必要が
あった。

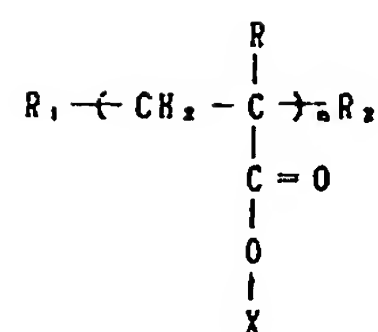
これらの方法を使用すれば、ポリウレタン接着
剤の金属に対する接着性は大幅に向上するが、そ
の反面、以下の様な欠点があった。例えば、酸又
はアルカリ処理は処理の工程が多い上、厳密な管

理を要し、更に処理の時間が長い。又二液のプライマーは、プライマーの乾燥時間が長く、室温で約一昼夜の長時間を要す。又、一液プライマーは、プライマーの乾燥に150℃位の高温加熱が必要である。その結果、ポリウレタン接着剤の実用化にあたり、これらの欠点が障害となり、用途も限定されてしまう。

本発明者はこれらの欠点を改良するために研究した結果、ポリウレタン接着剤にある種のリン化合物を用いると、金属に対する接着性が大幅に向上することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の接着方法は、(A) 少なくとも1種のポリイソシアネート、(B) 少なくとも1種の活性水素化合物及び(C) 下記一般式(I)で示される化合物からなることを特徴とする新規硬化性ポリウレタン接着剤（以下「本発明のポリウレタン接着剤」という）を使用する。

一般式(I)：



（但し、式中RはH又はCH₃基であり、R₁は分子中に少なくとも1個のSH基を含む基であり、R₂はH又はR₁であり、Xは酸性リン酸基を含む基であり、nは2～20の整数である。）

更に詳細に本発明のポリウレタン接着剤の態様を示すと、(1)「一般式(I)で示される化合物」（以下「P化合物」という）は、ポリイソシアネート及び活性水素化合物とそれぞれ別個に、すなわち3成分を別個に貯蔵し、使用に際し、3成分を接触、混合させるタイプの接着剤、(2) P化合物を活性水素化合物中に溶解した液と、ポリイソシアネートを含む液と2成分からなる接着剤、及び(3) P化合物を揮発性溶媒に溶解したプライマー溶液とポリイソシアネートを含む液と活性水素化合物を

含む液との3成分からなる接着剤等があるが、本発明の接着方法は(3)の接着剤を用いることが特徴である。

本発明は本発明のポリウレタン接着剤を用いて金属を接着する接着方法を提供する。

すなわち、本発明の接着方法は、少なくとも1種のポリイソシアネート及び少なくとも1種の活性水素化合物からなる硬化性ポリウレタン接着剤を用いて金属を接着させるに際し、予め金属表面を、上記一般式(I)で示される化合物を揮発性溶媒に溶解したプライマー溶液で処理することを特徴としている。

以下、本発明のポリウレタン接着剤の成分について説明する。

ポリイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらの誘導体等が挙げられる。

活性水素化合物の例としては、(a) ポリオール、

例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ヒマシ油、及びこれらの誘導体であるポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール等、(b) ポリアミン、例えばエチレンジアミン誘導体、メチレンジアニリン等の芳香族ポリアミン等、及び(c) ポリチオール、例えば1, 4-ブタンジオール、ジメルカプトアセテート、トリメチロールプロパントリス（メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトアセテート）等が挙げられる。

P化合物の例としては、例えば、リン酸と2ヒドロキシエチルメタアクリレートとの反応物（以下PHという）をチオールの存在下で重合して得られる化合物、又は、PHをトリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオネート（以下TPという）の存在下で重合して得られる化合物等が挙げられる。

この様にして得た化合物の重合度は20以下である。

PHとの反応に用いられるチオール類としては、

例えば1. 4-ブタンジオールジメルカプトアセテート（以下BAという）、トリメチロールプロパントリス（メルカプトアセテート）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メルカプトアセテート）、1. 4-ブタンジオールジメルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メルカプトプロピオネート）等があるが、これらに限定されるものではない。

揮発性溶媒の例としては、アセトン及び酢酸エチルが好ましいが、P化合物が溶解できれば、いずれのものでもよく、例えば、メタノール、エタノール及び水等やこれらの混合物が用いられる。

本発明の硬化性ポリウレタン接着剤中の前記P化合物の好適含有率は0.1～20重量%であり、特に、0.5～10重量%が好ましい。

又、本発明のポリウレタン接着剤に、必要に応じて、触媒、可塑剤、充填剤、樹脂等を添加する

ことができる。

本発明の方法によれば、金属同士、又は金属と他の被着体、例えば布、木材、プラスチック等の接着が容易に実施でき、そして強力な接着力が得られる。特に、P化合物を溶解したブライマー溶液は短時間、例えば5分間以内で乾燥でき、そのうえ金属に対する接着性の改善が著しい。

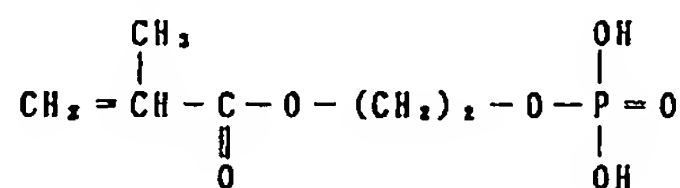
P化合物の調製例

- (A) ホスマーM⁽¹⁾ 0.1モル、BA⁽²⁾ 0.1モル、BPO⁽³⁾ 0.001モルを四つ口の200 mlのセパラブルフラスコに取り、窒素ガスを吹き流しながら攪拌して、25℃で1時間フラスコより5 cmのところから光を照射（東芝けい光灯T-2300、F-100）し反応させた。この反応物の一部を採取し、高速度液体クロマトグラフ（米、ウオターズ製244型）で分取し、その分取物をNMR及びIRで分析した結果、重合度が20以下のホスマー重合体とBAの反応物（以下化合物Aという）を得た。
- (B) ホスマーM 0.1モル、TA⁽⁴⁾ 0.1モル、BPO

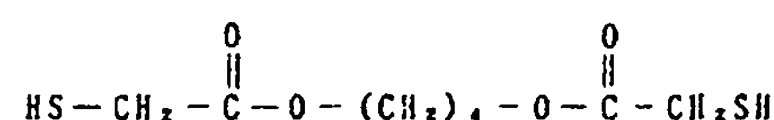
0.001モルを取り、前記(A)と同様の操作を行ない、重合度が20以下のホスマー重合体とTAの反応物（以下化合物Bという）を得た。

- (C) ホスマーM 0.1モル、PA⁽⁵⁾ 0.1モル、BPO 0.001モルを取り、前記(A)と同様の操作を行ない、重合度が20以下のホスマー重合体とPAの反応物（以下化合物Cという）を得た。
- (D) ホスマーM 0.1モル、TP⁽⁶⁾ 0.1モル、BPO 0.001モルを取り、前記(A)と同様の操作を行ない、重合度が20以下のホスマー重合体とTPの反応物（以下化合物Dという）を得た。
- (E) ホスマーM 0.1モル、BA 0.2モル、BPO 0.001モルを取り、前記(A)と同様の操作を行ない、重合度が10以下のホスマー重合体とBAの反応物（以下化合物Eという）を得た。

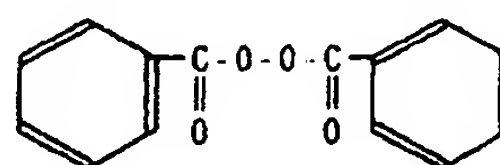
〔注〕(1)次の構造を有する化合物（ユニケミカル社商品名）



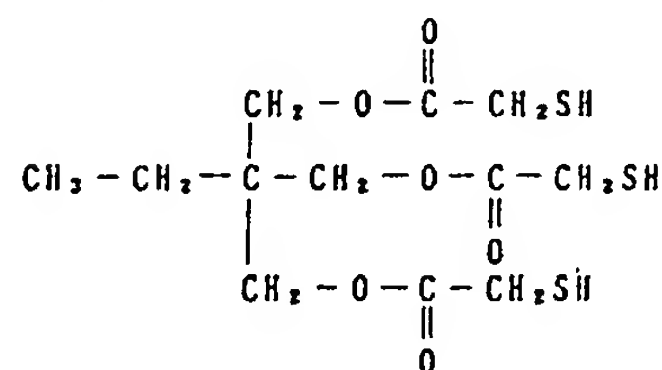
(2)次の構造を有する化合物



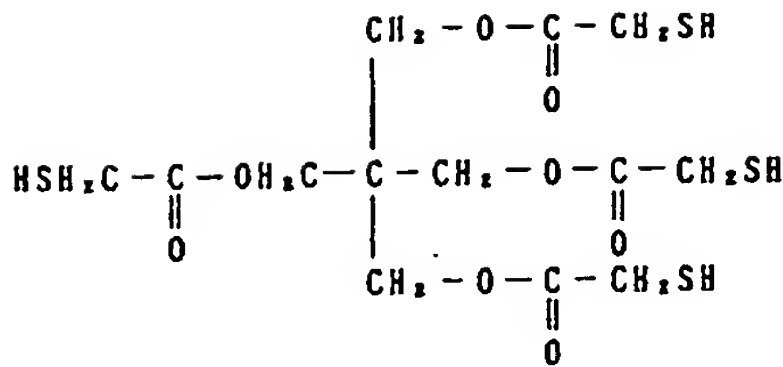
(3)次の構造を有する化合物



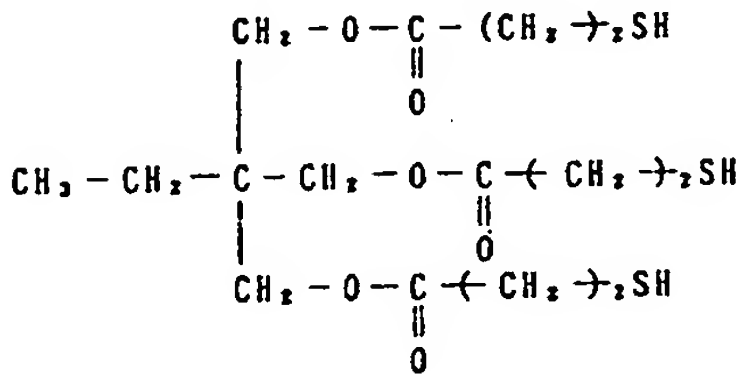
(4)次の構造を有する化合物



(5)次の構造を有する化合物



(6) 次の構造を有する化合物



参考例 1
下記、第 1 表の実験 No 1 ～ 6 に示した配合割合で、ビーカー中、室温で 5 分間攪拌して、ポリウレタン接着剤を調製した（以下、調製液という）。個々の調製液の一部をとり、厚さ 0.3 mm の鉄片（JIS G 314 SPCC-SB）2 枚に塗布し接着した。

第 1 表

実験No		1 (比較例)	2	3	4	5	6
配合(重量部)	(A) ポリイソシアネート ジフェニルメタン ジイソシアネート 変性物 ⁽¹⁾	50	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
	(B) 活性水素化合物 ポリオール G-700 ⁽²⁾	50	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
	(C) P 化合物 ⁽³⁾						
	化合物 A	-	5	-	-	-	-
	化合物 B	-	-	5	-	-	-
	化合物 C	-	-	-	5	-	-
	化合物 D	-	-	-	-	5	-
	化合物 E	-	-	-	-	-	5
剥離強度 ⁽⁴⁾ (kg/25mm)		1.3	8.5	8.3	7.6	7.7	9.2

(注)
(1)商品名：スミジュール E-21-1（住友バイエルウレタン社製）。
(2)商品名：アデカポリエーテル G-700（旭電化社製）
(3)P 化合物：P 化合物の調製例で示した化合物を示す。
(4)剥離強度の欄に次の記号により、それぞれの剥離状況を剥離強度と共に併記した。（以下、同様）
カ：界面破壊、ギ：層間破壊、ブギ：部分層間破壊。

接着後、室温で 1 週間養生後、T 剥離強度を温度 25℃ で測定し、結果を第 1 表に示した。

参考例 2
下記第 2 表の実験 No 7 ～ 13 に示した配合（化合物 A の含有率を変化させた）で、ポリウレタン接着剤を調製した。個々の調製液の一部をとり、参考例 1 と同じ方法で接着し、強度測定の結果を第 2 表に示した。

第 2 表

実験No	7 (比較例)	8	9	10	11	12	13
(A) スミジュールB-21-1	50	49.7	49.5	47.5	45	40	35
(B) ポリオール G-700	50	49.8	49.5	47.5	45	40	35
(C) 化合物 A	0	0.5	1.0	5	10	20	30
配合 (重量部)	1.2	4.5	6.8	9.2	7.8	4.0	1.8
剥離強度 (kg/25mm)							

参考例 3

実験No 1 及び 2 で示される調製液の一部をとり、第 3 表の実験No 14~25に示した各種の被着剤に塗布し接着した。接着後室温で1週間養生後、ベル剥離強度を温度25℃で測定し、結果を第 3 表に示した。

第 3 表

実験No	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
配合物	No 1	No 2	No 1	No 2	No 1	No 2	No 1	No 2	No 1	No 2	No 1	No 2
被着材	ステンレス		アルミニウム		銅		亜鉛		トタン		クロメート	
剥離強度 (kg/25mm)	0.3	7.5	0.2	12.5	0.2	12.8	3.2	11.6	0.4	10.8	6.5	12.3

* 印 No 1 は実験No 1、No 2 は実験No 2 の調製液を示す。

* 2 ステンレス : SUS-304 厚さ 2 mm
アルミニウム : H-4000 A-1050P 厚さ 3 mm
銅 : C-1100P 厚さ 2 mm
亜鉛 : SECC 厚さ 2 mm
トタン : SPGC 厚さ 2 mm
クロメート : 亜鉛メッキクロメート化成処理 厚さ 2 mm

* 3 ベル剥離強度試験
サンドブラスト処理した厚さ 0.3 mm の鉄片 (JIS G-314 SPCC-SB)
と第 3 表の被着材を接着、養生硬化したものについてベル剥離強度を測定した。試験速度は100 mm/分である。

参考例 4

P化合物の調製例で得た化合物A 10重量部、及びポリオールG-700 90重量部を200 mlの四ツ口のセパラブルフラスコに取り、窒素ガスを吹き流しながら、室温で10分間攪拌し混合した後、室温で一昼夜静置し、混合液を調製した。この混合液50重量部とポリイソシアネート（スミジュールE-21-1）50重量部を、ビーカー中、室温で5分間攪拌して、ポリウレタン接着剤を調製した。そして、この調製液の一部をとり、厚さ0.3 mmの鉄片（JIS G 314 SPCC-SB）2枚に塗布し接着した。接着後、1週間養生後、T剥離強度を温度25℃で測定した結果、強度として8.7 kg/25 mmの値を得た。又接着面の破壊状態は凝集破壊であった。

実施例 1

P化合物の調製例で得た化合物Aを酢酸エチルに溶解して1重量%溶液をつくり、これをプライマーとした。

厚さ0.3 mmの鉄片（JIS G 314 SPCC-SB）2枚に上記プライマーをはけ塗りし、乾燥した。

下記の二液ポリウレタン接着剤のA液とB液を重量比でA液/B液=1.6/1.0の割合で混合し、混合液を上記2枚の鉄片のプライマー塗布面に塗布し接着した。接着後室温にて1週間養生後、T剥離強度を測定した。

又、比較のためにプライマー処理を行なわないで、上記接着剤を用いて同様にして、上記と同質の鉄片を接着し、T剥離強度を測定した。

使用したポリウレタン接着剤

A液：ポリイソシアネート（スミジュールE-21-1）

B液：ポリオール（アデカポリエーテルG-700）

T剥離強度の結果

本発明のプライマー処理品の値、 $9.3 \frac{\text{kg}}{\text{cm}}$ /25 mm
 （比較例）プライマー未処理の値、 $0.5 \frac{\text{kg}}{\text{cm}}$ /25 mm

特許出願人 電気化学工業株式会社